

臭素酸カリウムの製パンにおける 有効性と安全性の確認

山 田 雄 司

山崎製パン株式会社 中央研究所

臭素酸カリウムの製パンにおける有効性と安全性の確認

山田 雄司*

山崎製パン(株) 中央研究所

〔第26回 食品添加物技術フォーラム
平成17年7月13日、於 佐々木研究所メモリアルホール〕

はじめに

パン生地改良剤である臭素酸カリウムは、1910年代にアメリカで小麦粉処理剤として使用が開始されて以来、世界各国で広く用いられてきた。我が国においても1953年(昭和28年)に食品添加物として使用が認可され、それ以降、パン製品の品質向上に臭素酸カリウムは大きな役割を果たして来たが、厚生省(当時)の研究で臭素酸カリウムに変異原性が確認され、安全性を懸念する消費者運動が高まりを見せたことから、製パンメーカーは臭素酸カリウムの使用自粛に踏み切った。その後、パン製品中の残存臭素酸分析で残存しないことが確認されたため、その使用は引き続き認められたが、1992年(平成4年)のJECFA(FAO/WHO合同食品添加物専門家委員会)での結論が契機になり、国内の製パンメーカーは再度使用自粛を余儀なくされた。

使用自粛に至る経緯の中で、優れたパン生地改良効果を有する臭素酸カリウムが使用できなくなることは製パン業界の大きな損失になり、またパン製品での臭素酸の残存に関する科学的な追及が十分になされていないと考え、山崎製パンではABA(アメリカ製パン者協会)及びFDA(食品医薬品局)との共同研究を含めた研究に着手した。

広範な研究を通じ、臭素酸カリウムの安全使用に関する確固たる科学的根拠が得られ、安全に使用できる目途が立ったため、山崎製パンでは昨年の6月から角型食パン製品2品の試験販売を開始し、更に本年からは製品アイテムを拡大し、現在に至っている。

本稿では、これまでの製パンにおける臭素酸カリウムの安全使用に関する取り組みについて紹介したい。

1. 臭素酸カリウムとは

臭素酸カリウム(Potassium Bromate, 化学式 KBrO_3)の品質改良効果は、臭素酸の分解により生成した酸素分子が、小麦タンパク質中のチオール基を酸化($\text{SH} \rightarrow \text{SS}$)することにより、グルテンタンパク質の三次構造が変化し、生地物性のバランス(伸展力・抗張力)が改良されるためと考えられている。¹⁾

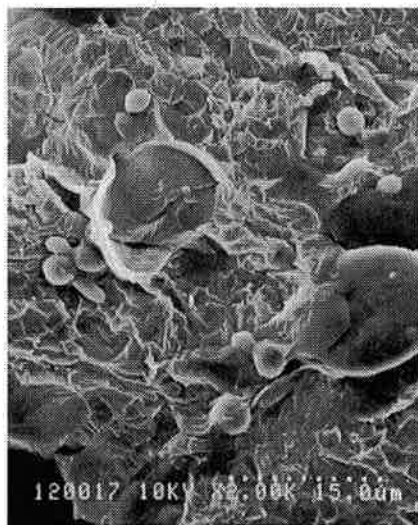
パン生地の熟成は、①アルコール類・有機酸等の発酵生成物による、主にパン製品の味・香りに関わる「化学的熟成」と、②生地・パン製品の物理的性状に関わる「物理的熟成」の二つの現象に大別され、良質なパンを得るためには、この二つの熟成のバランスが取れていることが不可欠であ

* やまだゆうじ、1977年 名古屋大学農学部食品製造化学科卒業、同年 山崎製パン(株)入社、千葉工場、台北駐在事務所等を経て、現在 中央研究所 所長代理。

連絡先：〒130-0025 東京都墨田区千歳3-15-6 山崎製パン(株) 中央研究所



臭素酸カリウム



ビタミンC

図1 食パン生地の微細構造

る。

現在、パン生地改良剤として一般的に使用されているビタミンC (L-アスコルビン酸) を用いたパン製品では臭素酸カリウムを用いたものと比べ、アルコール類や有機酸類がより多く検出され、その結果、発酵に由来するパン本来の風味がマスキングされ酸味・刺激臭が強く感じられる。反面、パンの旨みに影響する遊離アミノ酸類量は少なく、これらの一連の現象はビタミンCを使用することにより化学的熟成が過度に進むことを示している。

一方、パン製品の食感・きめ立ち等に影響する物理的熟成に関しては、ビタミンC添加生地では作用が素早く発現し、抗張力が強く伸展性が不足するため柔軟性に欠け、成形時に機械的損傷を受けやすい。更に、強い抗張力そのままパン製品にも持ち越されるため、その食べ口は凝集しやすく団子状で所謂「くちゃくちゃ」した製品になり、これらの一連の傾向はビタミンC使用生地では物理的熟成が不十分であることを示している。

ビタミンCタイプの生地改良剤では、このような生地熟成面のアンバランスさを補うため、ビタ

ミンCの高融点油脂コーティングによる作用発現の遅延化や、各種酵素剤との併用が一般的に行われているが、工程の遅延等の変動による品質的なブレが生じやすく、製品の味・香り面の問題解決ができていない、という難点がある。

臭素酸カリウムを添加した生地では、その作用は成形後の第二発酵（ホイロ）工程から焼成工程の初期段階に穏やかに発現するため、成形時の生地伸展性に優れ機械的損傷が少なくガスが均一に抜けることにより、きめ立ちが均一で細かくしっとりとした滑らかな食感を有したパン製品が得られる。また、臭素酸カリウムはビタミンCと比べ、国産小麦粉、製粉直後のエージング不足の小麦粉や収穫時期の降雨等により酵素活性が高くなった小麦粉等、製パン適性が劣る小麦粉で、よりその効果を発揮し、日本の大手製パンメーカーで一般的に採用されている、より長い発酵工程を必要とする中種法では、臭素酸カリウムは酸化効果が持続するため最も有効な酸化剤と言われている。

図1には、臭素酸カリウム、ビタミンCを使用したパン生地の走査型電子顕微鏡写真を示した。左側の臭素酸カリウム添加区では、薄く伸びたグ

ルテン膜が均一に澱粉粒子を覆っているのに対し、右側のビタミンC添加区ではグルテン膜は厚めでゴツゴツした感じがし、澱粉粒子の一部がグルテン膜を突き破って露出している状況が窺われる。この結果、臭素酸カリウム使用製品では水分が保たれることにより、しっとりした食感を長く維持できるのに対し、ビタミンC使用製品では澱粉からの水分の移動が生じ易くなり、食感の帕つき等、劣化が速くなると考えられる。

2. 臭素酸カリウムに関する問題着手の経緯

臭素酸カリウムに関する安全性の問題は、昭和52年の厚生省による既存添加物の安全性確認研究の中で臭素酸カリウムに変異原性が確認されたことが発端となり、その3年後には、消費者団体・マスコミによる反対運動が激化したため、大半の大手製パンメーカーではその使用を一旦中止した。その後、厚生省の委託を受けた新潟薬科大学・及川助教授（当時）らにより開発された、パン中の臭素酸残存分析法（IC法、定量限界500ppb）を用いたパン製品中の残存臭素酸量調査の結果²⁾、残存が見られなかったことから、昭和57年、厚生省は食品衛生法の改訂を行い、臭素酸カリウムの使用をパン製品に限定すると共に最終製品に残存してはならないと変更した上で、引き続き製パンでの臭素酸カリウムの使用を認めた。その後、多くの製パンメーカーは使用を再開した。

しかし、1992年（平成4年）、食品規格に関する国際的機関であるJECFAは「臭素酸カリウムの小麦粉処理剤としての使用は適切ではない」との結論を下し³⁾、この決定を受け、国内の製パンメーカーは再度使用自粛措置を受け入れた。

山崎製パンでは、優れたパン生地改良効果を有する臭素酸カリウムが使用できなくなることは製パン業界の大きな損失になり、また臭素酸カリウムそのものの毒性試験が先行し、製パンでの臭素酸カリウムの安全使用に関する研究が十分なされていなかったことから、その研究に着手した。

初めに、その当時JECFAでの決定に至った科学的根拠が明らかにされなかったことから調査したところ、①その根拠は、イギリス農務省（MAFF）による市販パン製品での残存臭素酸分析で最大300ppbを越える残存が確認されたという結果に基づいたものであったが、イギリスでは一般的にチョウリウッド法と呼ばれる、酸化剤を多用する特殊な短時間製法が用いられているのに対し、日本での製パン法は大きく異なること、②MAFFが採用したGC/ECD分析法は、茨城県衛生研究所が開発した方法を改良したもので、検出限界が12ppbと精度は高いものの再現性に乏しく実用性に欠けていたこと、が判明した⁴⁾。

3. 高精度残存分析法の確立

次に、主要国で引き続き臭素酸カリウムの使用を認めていたアメリカ・FDA（食品医薬品局）に臭素酸カリウム問題への対応を問い合わせたところ、より信頼性の高い残存分析法の開発を早急に進め、その分析法から得られた結果から法規制が必要か判断したいとの考えであった。FDA側から、検出限界30ppbの精度を有する新たな分析法開発に関する協力要請があったため、山崎製パンでは研究を進め、1993年（平成5年）、GC/MS分析法を開発し⁵⁾、FDAでプレゼンテーションを行った。

しかし、それと前後しFDAはアメリカ国内のパン製品消費量に基づいたパン製品中の臭素酸カリウムのリスクアセスメントを行い、20ppb以下の残存なら安全との新たな見解が明らかにされた⁶⁾ことから、検出限界として10ppbの精度を有する分析法の開発が必要になった。

そのため、1995年（平成7年）、山崎製パンはFDAと高精度分析法開発に向けた本格的な共同作業を開始した。初めに各種分析法の可能性について検討を行ない、当時、アメリカ・EPA（環境保護局）で水道水中の臭素酸分析法として検討されていた分析法を一部改良し、併せてパン試料の前

表1 主な残存臭素酸分析法

分析方法	公表年**	研究者	分析精度***
イオンクロマトグラフィー*	1982(昭和57)	新潟薬科大 及川ら	定量限界 500ppb
GC/ECD	1983(昭和58)	茨城衛研 小山田ら	検出限界 10ppb
GC/ECD	1988(昭和63)	兵庫公衆衛研 三橋ら	定量限界 50ppb
GC/MS	1994(平成6)	山崎製パン 日俣ら	検出限界 30ppb
ポストカラム HPLC*	1997(平成9)	山崎製パン日俣, FDA ワーナーら	検出限界 3 ppb****
ポストカラム HPLC 改良*	2003(平成15)	厚生労働省医薬局基準課長通知	検出限界 0.5ppb

*公定法として採用された分析法, **通知・論文等で公にされた年, ***通知・論文等で公にされた数値
****厚生省通達では定量限界10ppb

処理法を見直すことにより必要な精度が得られると判断し研究を進め、1997年（平成9年）、検出限界3 ppbの精度を有するポストカラム HPLC法を開発した⁷⁾。

その当時、臭素酸カリウムの使用自粛措置を採っていた日本では、折りしも海外から輸入された冷凍生地用生地改良剤を使用した市販パン製品中に臭素酸が残存する事実が発覚し、国会議員の質問主意書により高精度分析法の開発とその分析法による市場製品調査が求められたことから、山崎製パンは厚生省の作業に協力し⁸⁾、同年、厚生省は従来のIC法に替わる方法としてポストカラム HPLC法に関する課長通達（定量限界10ppb）を行った。また、1999年（平成11年）に、この方法はAOAC（分析化学者協会）InternationalよりPeer-Verified Method（準公定法）としての認定を受け、正式にアメリカでの公定法としてのステイタスを得た⁹⁾。

尚、日本では平成15年3月に、パン試料の前処理法を更に改良することにより分析精度は検出限界として0.5ppbまで向上した旨の厚生労働省課長通達¹⁰⁾がなされ、現在に至っている。表1には、これまでに開発された主な残存臭素酸分析法とその分析精度の変遷を示した。

4. 水道水における臭素酸の混入と、臭素酸の安全性について

前述したように、FDA側と高精度分析法開発に

関する共同研究に着手した当時、アメリカでは水道水中での臭素酸混入も大きな問題として浮上しており、EPAはFDAの協力を得て分析法の開発を進めていた。

臭素酸が水道水中に混入する原因は、①水道水の塩素処理により生成する、トリハロメタン等の有機塩素化合物量を低減するため、一部の浄水場では、塩素処理法とオゾン処理法を併用しており、その結果、水中に含まれる臭素イオンとオゾンが反応し臭素酸が生成する、②食塩溶液を電気酸化する方法で製造した次亜塩素酸を用い塩素処理を行っている浄水場では、食塩中に含まれる臭素イオンが酸化され臭素酸が生成する、ためと考えられている。ポストカラム HPLC法による、国内各地の水道水中の臭素酸量測定では、5年前には多い所では10ppbを超えるような臭素酸の混入も見られ、現在でも平均1～2 ppb程度の臭素酸が検出されている。

アメリカでは1999年（平成11年）に水道水中の混入臭素酸量として0.010mg/l (=10ppb)の上限基準が設定され、日本でも翌年に同様の基準が設けられたが、その根拠となったのは、1998年にアメリカのDeAngeloらが行った動物実験で、体重50kgのヒトが2 l/日の水道水を摂取する条件下でのリスクアセスメントから得られた数値であることが明らかにされている¹¹⁾。

この数値を基に、パン製品での残存臭素酸の安全なレベルを算出してみると、日本人一人当たり

のパン製品の摂取量は65g/日程度と考えられることから、体重50kgのヒトが100g/日のパンを食べると仮定すると、 $2\text{ l} \times 0.010\text{ mg/l} \div 100\text{ g} = 0.200\text{ }\mu\text{g/g}$ 、すなわちパン製品中の残存臭素酸は200ppbまでは安全と見なされる。これらの結果から、パン中の残存臭素酸量を現在の基準である検出限界0.5ppb以下にコントロールできれば、安全性に関しては全く問題ないと考えられる。

これまで行われた臭素酸カリウムの毒性に関する動物実験は、飲料水投与試験とパンをベースとした食餌試験に大別される。黒川らによって行われたF344ラットに104週にわたり飲料水投与した時の用量反応試験では125ppm投与群以上で有意に腎細胞腫瘍の発生率が上昇するという結果であった¹²⁾のに対し、臭素酸カリウムを50・75ppm添加した小麦粉から作ったパンを、それぞれ104週、80週にわたりラット、マウスに与えた食餌試験では対照区と差はなかったと報告されている¹³⁾。臭素酸カリウムが遺伝毒性発ガン物質であるのは臭素酸が分解することにより発生する活性酸素によるものと報告されているが、臭素酸カリウムを製パンで安全に使用するために、現在の食品衛生法で求められている「最終食品の完成前に分解または除去しなければならない」、すなわち現在の公定法

の検出限界である0.5ppb以下に残存を留める技術の確立が不可欠であり、更に今後の課題として、低用量での臭素酸の閾値が存在するかを明らかにすることが必要と考えられる。

5. パン中の残存に関する新しい知見について¹⁴⁾

ポストカラム法 HPLC による、パン製品中の残存臭素酸状況を表2に示した。これまでは、通常の製品では臭素酸は残存しないと考えられていたが、精度の高い分析法で測定することにより、山型食パン製品や菓子パン製品では微量の残存が確認され、現在の分析法の検出限界0.5ppbレベルで残存が見られなかったのは角型（プルマン型）食パン製品のみであった。また、これらの製品での部位毎の残存臭素酸量を調査した結果を表3に示した。これまでの製パンにおける臭素酸カリウムの挙動に関する研究では、臭素酸は焼成時の加熱により分解すると述べられており、焼成時の温度上昇が最も遅くなるため、残存する可能性が高いと考えられたパン中心部（クラム）には一切残存が見られなかった反面、最も残存しにくいと考えられたパン表皮部（クラスト）の外気に晒される部分のみに局在していることが判明した。

表2 パンの種類、製法及び臭素酸カリウムの添加形態の違いによる臭素酸残存への影響

(ppb)

KBrO ₃ のタイプ	角型食パン		山型食パン		ロールパン		
	粉末	溶液	粉末	溶液	粉末	溶液	
中種法	(1)	N.D.	N.D.	3.1	2.0	29.9	21.6
	(2)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	13.5	10.8
直捏法	(1)	N.D.	N.D.	18.7	5.4	111.9	67.1
	(2)	N.D.	N.D.	10.5	5.3	37.6	38.6
短時間法	(1)	N.D.	N.D.	12.8	8.7	92.1	23.4
	(2)	N.D.	N.D.	5.8	5.3	21.1	26.1

(1) KBrO₃ 12ppm (ロールパンは19ppm)、ビタミンC 5ppm (ロールパンは20ppm) 添加

(2) KBrO₃ 12ppm (ロールパンは19ppm)、ビタミンC 5ppm (ロールパンは20ppm)、FeSO₄ 15ppm 添加

表3 角型食パン、山型食パン及びロールパン中の残存臭素酸の分布

製品名	部位	全量に対する重量比 (%)	残存臭素酸量 (ppb)
角型食パン*	クラム	40	N. D.
	クラスト	60	N. D.
	全量		N. D.
山型食パン*	クラム	64	N. D.
	上部クラスト	14	14.8
	側底部クラスト	22	N. D.
	全量		2.1
ロールパン**	クラム	36	N. D.
	クラスト	64	107.1
	全量		29.2

*KBrO₃ 12ppm, ビタミンC 5ppm 添加 **KBrO₃ 19ppm, ビタミンC 20ppm, FeSO₄ 15ppm 添加

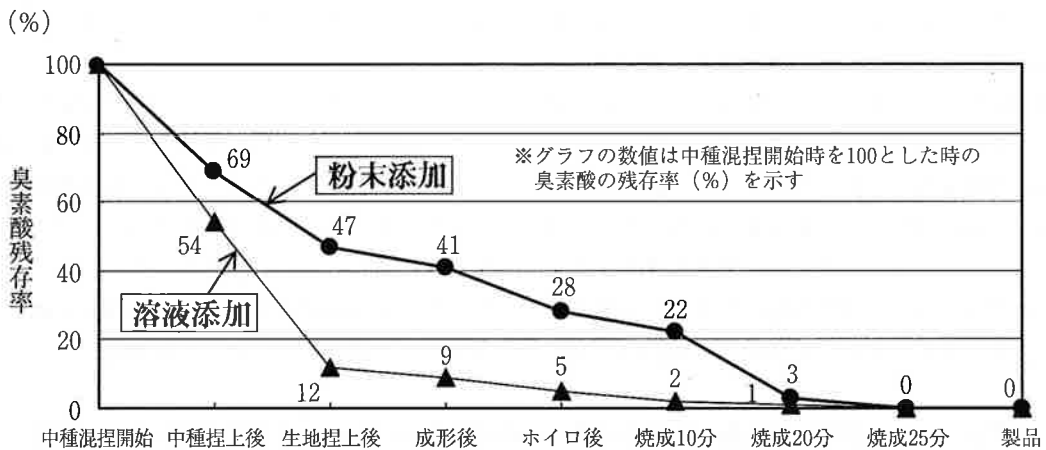


図2 中種法・角型食パン生地工程中の臭素酸の消長

山型食パン製品や菓子パン製品で残存しないようにするため、配合・工程の影響を観察したところ、表2の結果からも判るように、ビタミンCや硫酸第一鉄との併用の他、臭素酸カリウムを粉体添加した時に比べ溶液で添加した場合にはパン製品中での残存が大きく減少した。これは、臭素酸カリウムの水に対する溶解性が低く、粉末で添加した場合は製パン工程の遅い段階まで分解せず残存しているためと考えられる。

図2のグラフは、最終製品では残存が見られな

かった角型食パン生地における、臭素酸カリウムを溶液化して使用した場合と、粉末で同量を添加した場合の、工程の進行に伴う臭素酸の消長の違いを示したものである。生地混捏直後で粉末添加時には、まだ半分程度しか臭素酸が分解されていないのに対し、溶液で添加した場合は、添加した臭素酸の約9割が既に分解しており、また焼成初期段階では未分解の臭素酸は僅かであることが分かる。これらの結果から、角型食パンでは臭素酸カリウムを通常の粉末添加した場合でも残存はし

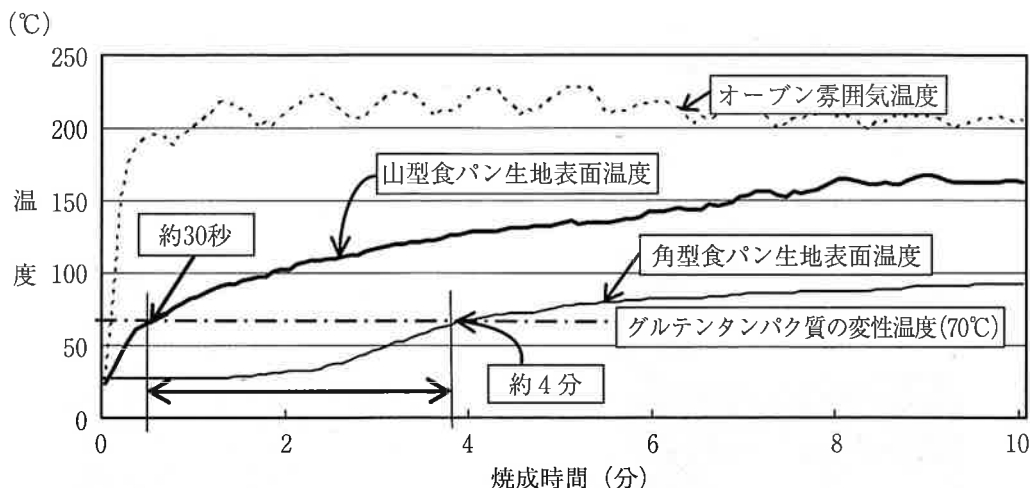


図3 食パン焼成工程初期の生地表面温度上昇

ないものの、溶液添加することにより、より確実に残存しないようにできると考えられた。

最初の「1. 臭素酸カリウムとは」の項で、その特長の一つとして作用の発現が穏やかなことを上げたが、図2のグラフから臭素酸の分解は極めて早い段階から始まっていることが分かる。臭素酸カリウムを使用することにより良質なパン製品が得られるのは、臭素酸の分解が速やかに進むのと同時に、グルテンタンパク質が酸化されることにより、イーストの発酵作用と相まってパン生地物性が徐々に変化するためと考えられる。

角型食パン製品では一切の臭素酸の残存が認められなかったのに対し、山型食パン製品や菓子パン製品ではパン製品表皮部にのみ臭素酸が残存した理由については、様々な分析データから、以下の理由によるものと考察した。

図3のグラフで示したように、角型食パンの生地は焼成蓋に覆われているため、焼成初期段階における生地表面の温度上昇や水分蒸散が比較的穏やかなのに対し、山型食パン・菓子パン生地の表面温度は200℃前後の高温に直接晒されることにより速やかに上昇する。図3のグラフから、グルテンタンパク質の変性の目安となる70℃に到達する時間は、角型パンではオープン投入後4分を要

するのに対し、山型食パンでは僅か30秒程度であり、その結果、山型食パンでは生地表面から急激に水分が蒸散すると共にグルテンタンパク質が極めて早い時期に変性する。そのため、臭素酸が分解して生じる酸素の受け手がなくなり、更に水分が臭素酸の分解に大きく関わっていることから臭素酸の分解が抑制されると考えられ、これは従来から唱えられてきた臭素酸の分解に関する研究報告とは大きく異なるものであった。

6. 製パンにおける臭素酸カリウムの安全使用について

山崎製パンでは、高精度分析法を用いたパン製品中の臭素酸残存状況結果及び残存低減に関する研究の知見から、臭素酸カリウムによる品質改善効果が最も明確に現れる角型食パン製品に溶液化して限定使用することにより、厚生労働省が定める基準に合致した安全使用が可能との結論に達し、(社)日本パン工業会・科学技術委員会内に設置された科学技術委員会小委員会を通じ、適正製造規範(GMP)の考えに基づき、科学的根拠に裏付けされた管理体制を敷くため、『ブルマン型食パンにおける臭素酸カリウムの使用に関する自主基準』を策定した¹⁵⁾。



図4 臭素酸カリウム使用製品

この自主基準は、(1)製造管理責任者と品質管理責任者の設置による責任体制の明確化と相互チェック体制の確立、(2)従業員教育の徹底、(3)各種基本書類（製品標準書、製造管理基準書、品質管理基準書等）の作成と各種製造記録の保管、(4)臭素酸カリウム製剤の一元管理体制の確立（指定供給会社からの一括購入、週単位の供給量・生産量の突合等）(5)製造ラインにおける臭素酸の残存に関するトレーサビリティ手法の導入、(6)第三者機関として(株)日本パン技術研究所による、定期的な残存分析体制と臭素酸カリウム使用のための製造ラインの使用認定審査・定期的監査体制の確立、を骨子とするものである。

このように臭素酸カリウムを製パンで安全に使用できる体制が整ったため、平成15年4月、主要業界紙記者を招いて研究発表会を開催したのを手始めに、同12月の主要消費者団体に対する意見交換会及び個別訪問による詳細な説明、更にバイヤーである主要量販店に対する説明等、各種リスク・コミュニケーション活動を経て、製パンでの臭素酸カリウムの安全使用に対し理解を頂き、山崎製パンでは臭素酸カリウムを使用した角型食

パン製品2品（図4）の試験販売を昨年の6月から行い、9月からは本格的販売を開始した。

参考文献

- 1) B. Dupuis : The Chemistry and Toxicology of Potassium Bromate, Cereal Foods World, 42, 3, 171-183 (1997)
- 2) 及川紀久雄, 斉藤浩子 : 昭和55年度「食品添加物使用基準再点検試験・食品中の臭素量調査（臭素酸分析法の開発）」報告書, 1-26 (1981)
- 3) Evaluation of certain food additives and contaminants, Thirty-ninth report of the FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (1992)
- 4) M. Dennis, A. Burrell, K. Mathieson, P. Willetts, R. Massey : The determination of the flour improver potassium bromate in bread by gas chromatographic and ICP-MS methods, Food Additives and Contaminants, 11, 6, 633-639 (1994)
- 5) K. Himata, T. Kuwahara, S. Ando, H. Maruoka : Determination of bromate in bread by capillary chromatography with mass detector (GC/MS), Food Additives and Contaminants, 11,

- 559-569 (1994)
- 6) G. Diachenko, C. Warner : Potassium bromate in bakery products : Food technology, toxicological concerns, and analytical methodology in "bio-active compounds in foods", ACS symposium series 816, 218-227 (2002)
- 7) K. Himata, M. Noda, S. Ando, Y. Yamada : Measurement of bromate in bread by high performance liquid chromatography with post-column flow reactor detection, Food Additives and Contaminants, 14, 809-818 (1997)
- 8) トピックス 臭素酸カリウム添加試作パン中の臭素酸残存試験結果等について, 食品衛生研究, 47, 74-78 (1997)
- 9) K. Himata, M. Noda, S. Ando, Y. Yamada : Measurement of bromate in bread by liquid chromatography with post-column flow reactor detection, Y. J. AOAC Int., 83, 347 (2000)
- 10) 川崎洋子, 久保田浩樹, 四方田千佳子, 米谷民雄 : パン中の臭素酸塩の改良微量分析法, 食品衛生学雑誌, 43, 221-224 (2002)
- 11) 厚生労働省, 厚生科学審議会「水質基準の見直しにおける検討概要」, 基21 臭素酸 (2003)
- 12) Y. Kurokawa, A. Maekawa, M. Takahashi, Y. Hayashi : Toxicity and Carcinogenicity of Potassium Bromate-A New Renal Carcinogen, Environmental Health Perspectives, 87, 309-335 (1990)
- 13) Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants, Thirty-third report of the FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, 25-36 (1989)
- 14) 中村美香子, 野田正順, 村上隆之, 日俣克一, 細谷誠生, 山田雄司 : 食パン中の残存臭素酸量に及ぼす製パン条件および還元剤の影響, 日本食品科学工学会誌, 51, 5, 229-237 (2004)
- 15) (社)日本パン工業会科学技術委員会編, パン生地改良剤 (臭素酸カリウム) の安全使用について (2004)

〈キーワード〉

パン, 臭素酸カリウム